

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 01 June 2001 (01.06.01)	
International application No. PCT/JP00/06047	Applicant's or agent's file reference 661953
International filing date (day/month/year) 06 September 2000 (06.09.00)	Priority date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.99)
Applicant YAMAGUCHI, Fumihiko et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
08 March 2001 (08.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Henrik Nyberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

10/070,978

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 661953	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06047	International filing date (day/month/year) 06 September 2000 (06.09.00)	Priority date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 290/06, C09K 3/18, C08G 81/02, C08F 8/30		
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 1 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
JUL 16 2002
TECHNOLOGY CENTER 1705

Date of submission of the demand 08 March 2001 (08.03.01)	Date of completion of this report 07 December 2001 (07.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06047

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-22, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages 4.5, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages 1.3, filed with the letter of 27 August 2001 (27.08.2001)
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 2
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/06047

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1, 3-5	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 3-5	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 3-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1 and 3-5

None of the documents cited in the international search report discloses the formation of bonds having a -C(=O)NH- group by reaction between the active hydrogen group of a chain-transfer agent constituting a branch polymer and an isocyanate group in a monomer constituting a stem polymer, and this feature is not obvious to a person skilled in the art.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT



From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

AOYAMA, Tamotsu
Aoyama & Partners
IMP Building
3-7, Shiromi 1-chome
Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka 540-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 08 November 2000 (08.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 661953	
International application No. PCT/JP00/06047	International filing date (day/month/year) 06 September 2000 (06.09.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.99)
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
14 Sept 1999 (14.09.99)	11/260186	JP	27 Octo 2000 (27.10.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Carlos Naranjo

Telephone No. (41-22) 338.83.38

CLAIMS

1. A graft copolymer wherein a branch polymer having a fluoroalkyl group is bonded to a trunk polymer through a linkage having a $-C(=O)NH-$ group.
5
2. The graft polymer according to claim 1, wherein the linkage having a $-C(=O)NH-$ group is formed by reacting an active hydrogen group of a chain transfer agent constituting the branch polymer with an isocyanate group
10 contained in a monomer constituting the trunk polymer.
3. A solvent-based water- and oil-repellent composition comprising the graft copolymer of claim 1 or 2.
15
4. A process for preparing the graft copolymer of claim 1, which comprises copolymerizing a macromonomer, which is obtained by reacting an isocyanate group-containing vinyl monomer with a branch polymer, and a copolymerizable
20 monomer to form a trunk polymer.
5. A process for preparing the graft copolymer of claim 1, which comprises reacting a trunk polymer, which is obtained by copolymerizing an isocyanate group-containing vinyl
25 monomer and a copolymerizable monomer, with a branch

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 16 FEB 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 TMW99-21PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/06047	国際出願日 (日.月.年) 29.10.99	優先日 (日.月.年) 29.10.98
国際特許分類(IPC) Int. Cl. H01L21/288, C23C18/02		
出願人(氏名又は名称) 和田 優一		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - I ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - II ☐ 優先権
 - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - IV ☐ 発明の単一性の欠如
 - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - VI ☒ ある種の引用文献
 - VII ☐ 国際出願の不備
 - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 24.03.00	国際予備審査報告を作成した日 31.01.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 北村 明弘	4E 8019
電話番号 03-3581-1101 内線 3423		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | |
|-------------------------------------|---------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| | | | |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| | | | |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| | | | |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条 (PCT 35条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-8

有

請求の範囲

無

進歩性 (IS)

請求の範囲 1-8

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 1-8

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

(1) 文献

国際調査報告で引用した文献1-2は、次のとおりである。

文献1: JP, 4-53132, A (株式会社東芝), 20. 2月. 1992
(20. 02. 92), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)文献2: JP, 9-45773, A (日本電気株式会社), 14. 2月. 1997
(14. 02. 97), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)

文献1には、Cuを含む有機金属を塗布して加熱することによりCuを形成する方法が記載されている。

文献2には、Al、Cu等を含む有機金属を塗布して加熱することによりAl、Cu等を形成する方法が記載されている。

(2) 説明

本件は、有機金属含有液体を用いた成膜装置用液体供給装置であり、有機金属と溶剤との混合手段を備えるとともに、有機金属供給管に有機金属及び溶剤の流出部及び流入部を設けた点を特徴とする。文献1-2には、この特徴点が開示されていない。

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
J P, 11-1778, A (株式会社トリケミカル研究所)	06.01.99	04.12.97	04.08.97
P Y			

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 661953	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/06047	国際出願日 (日.月.年) 06.09.00	優先日 (日.月.年) 14.09.99
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F290/06 , C09K3/18 , C08G81/02 ,
C08F8/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08F290/00-290/14 , C09K3/00 , C09K3/18 ,
C08G81/00-81/02 , C08F8/00-8/50 ,
C08G18/00-18/87

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-176504, A (大日本インキ化学工業株式会社) 9. 7月. 1996 (09. 07. 96), 特許請求の範囲、段落 【0001】及び実施例&JP, 61-275365, A	1, 3, 4
X	J P, 8-231656, A (日立化成工業株式会社) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4
X	J P, 11-106457, A (日立化成工業株式会社) 20. 4月. 1999 (20. 04. 99), 特許請求の範囲及び	1, 3, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって、出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 12. 00

国際調査報告の発送日

19. 12. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	実施例 (ファミリーなし)	
X	JP, 6-199937, A (旭硝子株式会社) 19. 7月. 1994 (19. 07. 94), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4
PX	JP, 2000-103824, A (日立化成工業株式会社) 11. 4月. 2000 (11. 04. 00), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4
PX	JP, 2000-119354, A (富士化成工業株式会社) 25. 4月. 2000 (25. 04. 00), 特許請求の範囲、段 落【0001】及び実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4
PX	JP, 2000-119355, A (富士化成工業株式会社) 25. 4月. 2000 (25. 04. 00), 特許請求の範囲、段 落【0001】及び実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4
A	JP, 10-292020, A (日立化成工業株式会社) 4. 11月. 1998 (04. 11. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 6-228534, A (ダイキン工業株式会社) 16. 8月. 1994 (16. 08. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
PA	JP, 2000-144117, A (旭硝子株式会社) 26. 5月. 2000 (26. 05. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年3月22日 (22.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/19884 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 290/06, Makoto) [JP/JP]. 林 和則 (HAYASHI, Kazunori) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
C09K 3/18, C08G 81/02, C08F 8/30
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06047
- (22) 国際出願日: 2000年9月6日 (06.09.2000) (74) 代理人: 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願平11/260186 1999年9月14日 (14.09.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口史彦 (YAM-AGUCHI, Fumihiko) [JP/JP]. 花澤 誠 (HANAZAWA, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GRAFT POLYMER, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND SOLUTION-TYPE WATER- AND OIL-REPELLENT COMPOSITIONS CONTAINING THE POLYMER

(54) 発明の名称: グラフトポリマー、その製法およびそれを用いた溶液型撥水撥油剤組成物

(57) Abstract: A graft polymer composed of a backbone polymer and a fluoroalkyl-bearing branch polymer grafted onto the backbone polymer through a -C(=O)NH- containing linkage can give solution-type water- and oil-repellent compositions exhibiting high water- and oil-repellencies, high product stability and high dilution stability.

(57) 要約:

フルオロアルキル基を含有する枝ポリマーが、幹ポリマーと-C(=O)NH-基を有する結合を介してグラフト化されたグラフトポリマーは、撥水撥油性能が高く、製品安定性が高く、希釈安定性が高い溶液型撥水撥油剤組成物を与える。

WO 01/19884 A1

明 細 書

グラフトポリマー、その製法およびそれを用いた溶液型撥水撥油剤組成物

5 発明の分野

本発明は、グラフトポリマー、その製造方法およびそれを用いた溶液型撥水撥油剤組成物に関する。

関連技術

10 フロンの規制および環境問題の観点から、撥水撥油剤製品の溶媒は、ハロゲン系溶剤、例えば、R 1 1 3 から石油系溶剤にシフトしつつある。しかし、溶媒を変更しただけでは低温で製品が凝固又は析出する問題がある。特に芳香族系化合物の含有率が少ない溶剤など低溶解性石油溶剤を使用して、撥水撥油剤製品を希釈した場合に、析出又は濃度分布が発生する問題がある。

15 撥水撥油剤組成物に高い製品安定性および希釈安定性を与えるために、撥水撥油剤有効成分におけるフッ素濃度を低くすると、撥水撥油性能が低下する。

特公昭 6 1 - 5 0 0 8 2 号公報は、OH基の反応性を利用したグラフト重合により得られたグラフトポリマーからなる撥水撥油剤を開示しているが、水酸基がポリマー中に残存するため、グラフトポリマーは撥水性が不十分である。

20 特開平 0 6 - 2 2 8 5 3 4 号公報は、フッ素系グラフト共重合体からなる撥水撥油剤を開示しているが、幹ポリマーがフッ素系ポリマーであるため、フッ素系グラフト共重合体は石油系溶剤への溶解性が不十分である。

発明の概要

25 本発明の目的は、フッ素量が少なくても高い撥水撥油性を有し、石油系溶剤への溶解性およびハジキ効果の両方を有するグラフトポリマーを得ることである。

本発明者らは、枝ポリマーがフッ素系ポリマーであり、幹ポリマーの主成分が非フッ素系（炭化水素系）ポリマーであるグラフトポリマーが、高い撥水性および良好な石油系溶剤への溶解性を有することを見出した。

本発明は、フルオロアルキル基を含有する枝ポリマーが、 $-C(=O)NH-$ 基を有する結合を介して幹ポリマーと結合されているグラフトポリマーを提供する。

また、本発明は、上記グラフトポリマーを含んでなる溶液型撥水撥油剤組成物を提供する。

5 本発明のグラフトポリマーは、幹ポリマーのイソシアネート基部分に、枝ポリマーがグラフト化されたグラフトポリマーである。

幹ポリマーは、イソシアネート基含有ビニルモノマーから誘導された繰り返し単位および他の共重合可能なモノマーから誘導された繰り返し単位を有する。

10 イソシアネート基含有ビニルモノマーから誘導された繰り返し単位に存在するイソシアネート基が枝ポリマーの活性水素基と反応して、枝ポリマーと結合する。

イソシアネート基含有ビニルモノマーとは、炭素-炭素二重結合およびイソシアネート基を有する化合物を意味する。一般に、イソシアネート基含有ビニルモノマーにおいて、炭素-炭素二重結合およびイソシアネート基の数は1である。イソシアネート基含有ビニルモノマーの分子は、通常、分子の一末端に炭素-炭素二重結合、他末端にイソシアネート基を有する。

15

イソシアネート基含有ビニルモノマーの例は、

(i) イソシアネート基含有(メタ)アクリレートエステル

(i i) 式： $H_2C=C(R^{11})-A^1-NCO$

20 $[R^{11}: H \text{ または炭素数 } 1 \sim 20 \text{ (例えば、} 1 \sim 10 \text{) の直鎖状、分岐状もしくは環状炭化水素基 (例えば、アルキル基)、} A^1: \text{直接結合または炭素数 } 1 \sim 20 \text{ の炭化水素基}]$

で示されるビニルイソシアネート、または

(i i i) イソシアネート基を2つ有する化合物(i i i-1)と、炭素-炭素二重結合および活性水素を有する化合物(i i i-2)との反応物

25 である。

イソシアネート基含有(メタ)アクリレートエステル(i)としては、
 $H_2C=C(R^{12})COO(CH_2CH_2O)_n(CH_2)_m-NCO$

$[R^{12}: H \text{ または } CH_3, n: 0 \sim 20, m: 1 \sim 20]$

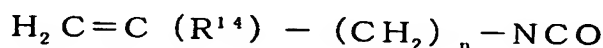
(例えば、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート)

が挙げられる。

ビニルイソシアネート (i i) としては、



5 [R¹³ : 炭素数 1 ~ 20 (例えば、1 ~ 10) の直鎖状、分枝状もしくは環状炭化水素基 (例えば、アルキル基、またはシクロヘキシル基)]



[R¹⁴ : H または炭素数 1 ~ 20 (例えば、1 ~ 10) の直鎖状、分枝状もしくは環状炭化水素基 (例えば、アルキル基、またはシクロヘキシル基)、n : 2 ~ 20]



[R¹⁵ : H または CH₃、R¹⁶ : H または CH₃、Ph : フェニレン基]

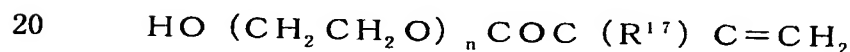
が挙げられる。

15 イソシアネート基を 2 つ有する化合物 (i i i-1) としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネートが挙げられる。

炭素-炭素二重結合および活性水素を有する化合物 (i i i-2) (以下、

「活性水素を有するモノマー」ともいう) としては、

ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、



[R¹⁷ : H または CH₃、n = 2 ~ 20]、

アミノエチル (メタ) アクリレート

が挙げられる。

25 イソシアネート基を 2 つ有する化合物 (i i i-1) と、活性水素を有するモノマー (i i i-2) の反応は、溶媒 (特に、非プロトン性溶媒、例えばエステル系溶媒) 中で、要すればジブチルスズジラウレート等の触媒を用いて行つてよい。反応において、活性水素を有するモノマー (i i i-2) の量は、イソシアネート基を 2 つ有する化合物 (i i i-1) に対して 1.0 ~ 2.0 当量、好ましくは 1.0 ~ 1.7 当量であつてよい。

イソシアネート基含有ビニルモノマーの量は、幹ポリマーの1～30重量%、例えば2～10重量%であることが好ましい。

幹ポリマーを構成する他の共重合可能なモノマーは、付加重合性モノマー（すなわち、炭素-炭素二重結合を有する化合物）であれば何でも良く、非フッ素系モノマーまたはフッ素系モノマーのいずれであってもよい。フッ素系モノマーの量は、幹ポリマーの50重量%以下、例えば10重量%以下であることが好ましい。幹ポリマーには、フッ素系モノマーが存在しなくてもよい。

非フッ素系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリレートエステルが挙げられる。（メタ）アクリレートエステルは、（メタ）アクリル酸と、脂肪族アルコール、例えば、一価アルコールまたは多価アルコール（例えば、2価アルコール）とのエステルであってもよい。

非フッ素系モノマーとしては、例えば以下のものを例示できる。

2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、 β -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、グルコシルエチルメタクリレート、メタクリルアミド、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッ

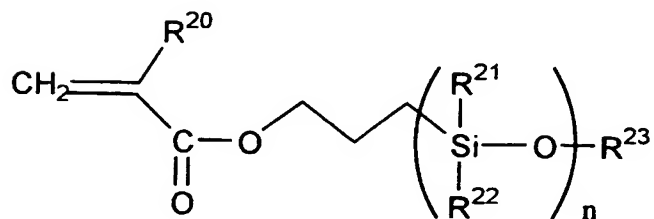
ドホスフェート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート等の(メタ)アクリレート類; スチレン、p-イソプロピルスチレン等のスチレン類; (メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の(メタ)アクリルアミド類; ビニルアルキルエーテル等のビニルエーテル類。

さらに、エチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、クロロプレン、塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルアルキルケトン、無水マレイン酸、N-ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

また、非フッ素系モノマーは、ケイ素系モノマー(例えば、(メタ)アクリロイル基含有アルキルシラン、(メタ)アクリロイル基含有アルコキシシラン、(メタ)アクリロイル基含有ポリシロキサン)であってよい。

ケイ素系モノマーとしては、(メタ)アクリロキシトリアルキルシラン、(メタ)アクリロキシトリアルコキシシラン、(メタ)アクリロキシポリシロキサン、(メタ)アクリロキシプロピルトリアルキルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルポリシロキサン、アリルトリアルキルシラン、アリルトリアルコキシシラン、アリルポリシロキサン、ビニルトリアルキルシラン、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルポリシロキサンが挙げられる。

(メタ)アクリロキシプロピルポリシロキサンは、



[式中、 R^{20} : Hまたは CH_3 、 R^{21} : Hまたは CH_3 、 R^{22} : Hまたは CH_3 、 R^{23} : Hまたは CH_3 、 $n=1\sim100$]

(例えば、(メタ)アクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン)
であってよい。

上記の非フッ素系モノマーは2種以上を混合して用いることもできる。

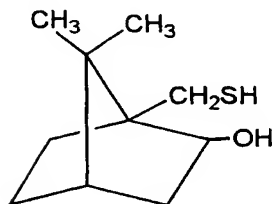
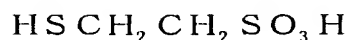
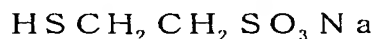
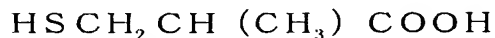
5 幹ポリマーを構成するフッ素系モノマーの例は、下記の枝ポリマーを構成する
フッ素系モノマーの下記の例(例えば、フルオロアルキル基含有(メタ)アクリ
レート、フッ素化オレフィン)と同様のものである。フッ素系モノマーは、例え
ば含フッ素メタクリレートまたはアクリレートであってよい。

幹ポリマーは、ブロックポリマーであっても、ランダムポリマーであってもよ
い。

10 枝ポリマーは、連鎖移動剤、フルオロアルキル基含有ビニルモノマー、ならび
に要すれば他のフッ素系モノマーおよび非フッ素系モノマーを用いて形成されて
いる。

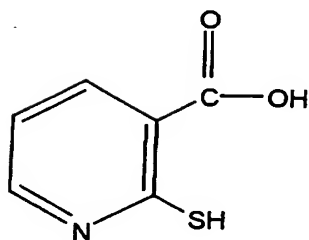
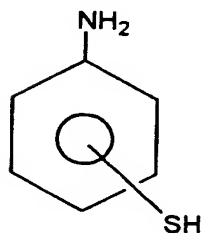
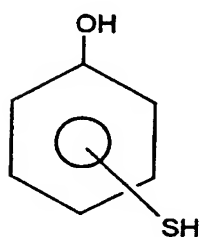
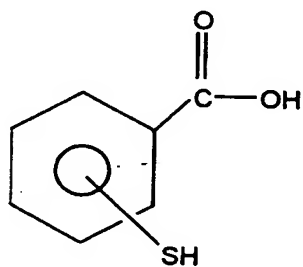
15 連鎖移動剤は、両末端に活性水素基を有する連鎖移動剤、例えば活性水素基を
有するアルキレンチオール連鎖移動剤または活性水素基を有するアリアル連鎖移
動剤であってよい。活性水素基としては、OH、NH₂、SO₃H、NHOH、C
OOH、SHが挙げられる。アルキレンチオールのアルキレン基の炭素数は、1
～20であってよい。

アルキレンチオール連鎖移動剤の例は次のとおりである。



25

アリアル連鎖移動剤の例は次のとおりである。



5

連鎖移動剤の活性水素基は、幹ポリマーのイソシアネート基と反応して -NH-C(=O)- 結合（アミド結合）を形成する。活性水素基がOH基である場合は、ウレタン結合（ -NH-C(=O)-O- ）を形成する。活性水素基が NH_2 基である場合は、ウレア結合（ -NH-C(=O)-NH- ）を形成する。連鎖移

10

動剤 1. 0 当量に対して、幹ポリマーのイソシアネート基の量が 1. 0 ~ 2. 0 当量、例えば 1. 0 ~ 1. 7 当量であることが好ましい。

連鎖移動剤の量は、枝モノマー 1 モルに対して、0. 05 ~ 0. 7 モル、好ましくは 0. 1 ~ 0. 6 モルであってよい。枝モノマーを重合して得られた枝ポリマーの 1 つの末端には、連鎖移動剤が結合している。連鎖移動剤は、枝ポリマーの鎖の長さを調節できる。

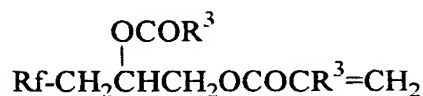
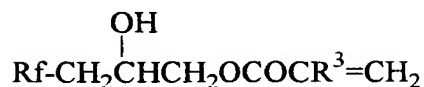
枝ポリマーを形成するフルオロアルキル基含有ビニルモノマーは、フルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートであってよい。

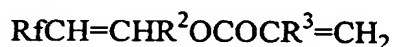
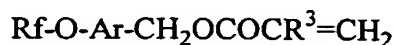
フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートは、次の一般式で表されるものであってよい。



[式中、Rf は炭素数 3 ~ 21 のフルオロアルキル基、R¹⁸ は水素またはメチル基、A² は 2 価の有機基である。]

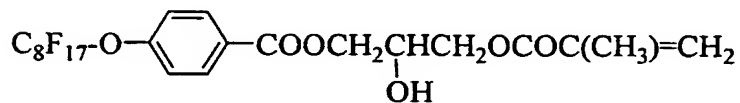
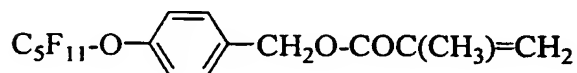
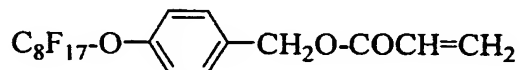
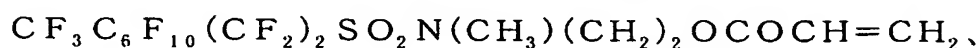
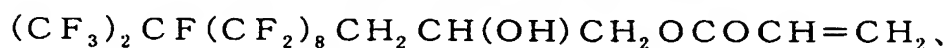
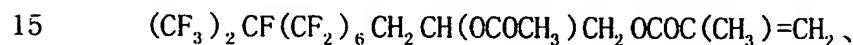
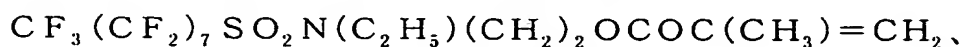
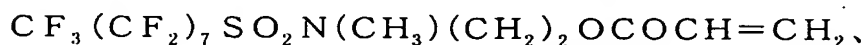
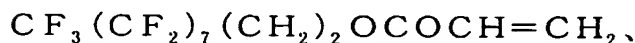
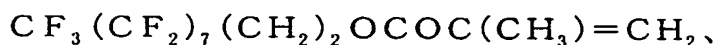
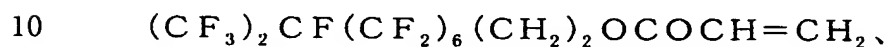
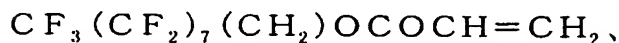
フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば以下のものを例示できる。





5 [式中、 R_f は炭素数3～21のフルオロアルキル基、 R^1 は水素または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基、 R^3 は水素またはメチル基、 Ar は置換基を有することもあるアリーレン基、 n は1～10の整数である。]

フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートの具体例は次のとおりである。



上記のフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートは2種以上を混合して用いることももちろん可能である。

枝ポリマーにおいては、他のフッ素系モノマーを使用してもよい。他のフッ素系モノマーとしては、フッ素化オレフィン（炭素数、例えば3～20）、例えば、
5 CF_3 、 $(\text{CF}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$ などが挙げられる。

枝ポリマーにおいては、非フッ素系モノマーを使用してもよい。枝ポリマーにおいて使用される非フッ素系モノマーの例としては、幹ポリマーにおいて使用される非フッ素系モノマーと同様のものが挙げられる。枝ポリマーにおける非フッ素モノマーは、（メタ）アクリレートエステル、例えば、脂肪族一価アルコール
10 と（メタ）アクリル酸とのエステルであってよい。

枝ポリマーにおける非フッ素系モノマーの量は、枝ポリマーに対して、80重量%以下、例えば、50重量%以下、特に30重量%以下であってよい。

枝ポリマーは、ブロックポリマーであっても、ランダムポリマーであってもよい。枝ポリマーの重合度は、連鎖移動剤1分子に対し3～25分子、好ましくは
15 4～20分子のモノマーであってよい。

グラフトポリマーは、幹ポリマーおよび枝ポリマーを有する。幹ポリマーと枝ポリマーの重量比は、5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、特に30：70～70：30であってよい。

グラフトポリマーの数平均分子量（GPC、スチレン換算、THF中）は、
20 000～200000、好ましくは5000～100000であってよい。

本発明のグラフトポリマーの製造は、

（A）イソシアネート基含有ビニルモノマーを枝ポリマーに反応させて得たマクロモノマーと、共重合可能なモノマー（幹モノマー）を共重合させて幹ポリマーを形成することからなる方法（枝ポリマーの存在下で幹モノマーを重合する方法）、または
25

（B）イソシアネート基含有ビニルモノマーと共重合可能なモノマーを共重合させることによって得られた幹ポリマーに、枝ポリマーを反応させることからなる方法（枝ポリマーと幹ポリマーを別個に重合する方法）
のどちらで行ってもよい。

方法 (A) は、以下の工程からなる：

(A-1) 枝ポリマーの構成成分である連鎖移動剤、フルオロアルキル基含有ビニルモノマー、ならびに要すれば他のフッ素系モノマーおよび非フッ素系モノマーを重合して枝ポリマーを得る；

5 (A-2) 得られた枝ポリマーと、イソシアネート基含有ビニルモノマーを反応させ、マクロモノマーを得る；

(A-3) マクロモノマーを、幹ポリマーを構成する共重合可能なモノマーと重合して、グラフトポリマーを得る。

方法 (B) は、以下の工程からなる：

10 (B-1) 幹ポリマーの構成成分であるイソシアネート基含有ビニルモノマーと共重合可能なモノマーを重合して、NCO基含有幹ポリマーを得る；

(B-2) 得られた幹ポリマーに、別に合成した枝ポリマーをグラフト化して、グラフトポリマーを得る。

15 枝ポリマーの重合工程 (A-1) および幹ポリマーの重合工程 (A-3 および B-1) は、溶媒中で、重合開始剤を用いて、70～80℃の温度で行ってよい。重合時間は、一般に2～12時間である。

20 重合開始剤は、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、1～10重量部の範囲が好ましい。

25 重合溶媒は、極性溶媒、炭化水素系溶媒、およびそれらの混合溶媒のいずれであつてもよい。イソシアネート基が反応系に存在する場合（すなわち、工程 (A-2)、(B-1) および (B-2)）において、アルコール系溶媒などの活性水素基を持つプロトン性溶媒は使用できない。

極性溶媒は、分子中に極性基を有する溶媒である。極性基は、水酸基、カルボキシル基、エステル基、アシル基、エーテル酸素基などである。極性溶媒としては、アルコール系溶媒、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が挙げられる。

炭化水素系溶媒は、炭素と水素のみからなる溶媒であってよい。炭化水素系溶媒は、脂肪族炭化水素であってよい。炭化水素溶媒の例は、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルペンタン、2-エチルペンタン、イソパラフィン系炭化水素、流動パラフィン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ミネラルスピリット、ミネラルターペンなどである。場合によっては、芳香族溶媒を使用してもよい。

アルコール系溶媒の例は、ブチルアルコール、イソプロピルアルコールなどである。グリコール系溶媒の例は、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、およびこれらのアセテートなどである。エステル系溶媒の例は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの一塩基酸エステル、コハク酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどの二塩基酸エステルなどである。ケトン系溶媒の例は、メチルイソブチルケトン (MIBK)、メチルエチルケトン、アセトンなどである。

炭化水素系溶媒と極性溶媒の混合物を使用しても良い。炭化水素系溶媒と極性溶媒の重量比は、100 : 0 ~ 0 : 100、例えば5 : 95 ~ 95 : 5であってよい。

枝ポリマーを構成する連鎖移動剤の活性水素基と、幹ポリマーを構成するモノマーに含まれているイソシアネート基との反応工程 (A-2 および B-2) は、溶媒中で、30 ~ 65 °C の温度で行ってよい。反応時間は、一般に2 ~ 24 時間である。

溶媒は、上記の重合溶媒であってよいが、アルコール系溶媒などの活性水素基を持つプロトン性溶媒は使用できない。

グラフトポリマーの有機溶媒溶液は、溶液型撥水撥油剤組成物である。

本発明の撥水撥油剤組成物には、必要に応じて他の撥水撥油剤や柔軟剤、帯電防止剤、架橋剤、防しわ剤などの添加剤を配合してよい。

本発明の撥水撥油剤組成物で処理される被処理物としては、種々の物が挙げら

れる。被処理物の例は、繊維製品、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスターなどである。繊維製品の例は、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリ
5 アミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、或いはこれらの混合繊維である。本発明の撥水撥油剤組成物を非処理物に適用するには、浸漬塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。

またさらに本発明の撥水撥油剤組成物は、たとえば噴射剤を添加してエアゾールとして用いることができる。噴射剤としては、炭素数1または2のフルオロアルカンもしくはクロロフルオロアルカン、LPGガス、ジメチルエーテル、窒素ガスまたは炭酸ガスが好ましくあげられる。炭素数1または2のフルオロアルカンもしくはクロロフルオロアルカンの代表例としては、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロジフルオ
10 ロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、これらの2種類以上の混合物などがあげられる。噴射剤の量は溶媒を含む表面処理剤組成物の合計重量に対して0.05~2倍であることが好ましい。

エアゾールは、容器内部の液体を外部に噴射する機構を有する容器、例えばエアゾール容器、スプレー容器などに収容される。

20 発明の好ましい態様

以下に実施例をもって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

特性は、次のようにして測定した。

25 撥水撥油性

重合体溶液を、固形分濃度が0.8重量%になるようミネラルスピリットで希釈し、ハndsプレーでしっとりぬれる程度に布に塗布する。布としては、ポリエステル布、ポリエステル／綿混紡布および綿布を使用する。室温で10時間乾燥後、以下の方法で、撥水性および撥油性を評価する。

撥水性はJ I S - L - 1 0 9 2 (1 9 9 8) のスプレー法による撥水性No.
(下記表 1 参照)をもって表す。

撥油性はA A T C C - T M 1 1 8 によって下記表 2 に示す試験溶液を試験布上、
2箇所数滴たらし、30秒後の浸透状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が
5 与える撥油性の最高点を撥油性とする。

表 1

撥水性No.	状 態
5	表面に付着湿潤のないもの
10 4	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
3	表面に部分的湿潤を示すもの
2	表面に湿潤を示すもの
1	表面全体に湿潤を示すもの

表 2

撥油性	試験溶液	表面張力 (dyne/cm、25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
20 5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン 35 / ヌジョール 65 混合溶液	29.6
25 1	ヌジョール	31.2
0	1 に及ばないもの	—

製品安定性

重合体溶液をミネラルスピリットで15重量%の濃度に調整した後に、-5℃

で1ヶ月保存し、固化又は析出を生ずるかを評価する。

○： 均一な液状を保つ

×： 固化又は析出

希釈安定性

- 5 重合体溶液を溶剤（n-デカン）で、固形分濃度0.8重量%になるように希釈し、-5℃で1ヶ月保存し、固化又は析出を生ずるかを評価する。

○： 均一な液状で透明

△： 濁りがあるが、均一で使用可能なレベル

×： 析出又は固化

10 合成例1（イソシアネート基含有ビニルモノマーの合成）

滴下漏斗を装着した、500mlの三口フラスコに

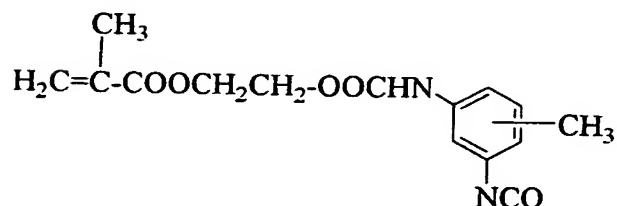
2, 4-トリレンジイソシアネート	100 g
酢酸エチル	100 g
ジブチルスズジラウレート	0.1 g

- 15 を投入し、50℃～55℃で振とうしながら

ヒドロキシエチルメタクリレート	90 g
酢酸エチル	90 g

を滴下漏斗から15分かけて滴下し8時間反応させて、以下に示すイソシアネート基含有ビニルモノマー（a）を得た：

20



実施例1

- 25 1000mlガラス製重合サンプル中に以下のものを投入し、窒素雰囲気下で、振とうしながら75℃で8時間反応させ、枝ポリマーを得た。

メルカプトエタノール	3 g
------------	-----

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA) 95 g

[平均 $n = 3.5$]

ステアリルメタクリレート (StMA) 5 g

アゾイソブチロニトリル 0.17 g

5 酢酸エチル 120 g

反応後においてガスクロマトグラフィーによるモノマー消費率は100%であった。NMRによればポリマー中の各成分の組成比（モル比）はメルカプトエタノール：FA：StMA=1.0：4.8：0.8であった。

次に、温度を55℃～60℃に温度を下げ、空気雰囲気、2-イソシアナトエチルメタクリレート (2-EHMA) 9 g とジブチルスズジラウレート0.1 g を投入し、振とうしながら55℃～60℃で8時間反応させ、マクロモノマーを得た。反応後においてIRスペクトルのNCO基の吸収ピークはほとんど消失していた。

次にマクロモノマーに以下のものを加え、窒素雰囲気下で振とうしながら75℃で、8時間反応させ、グラフトポリマーを得た。

15 2-エチルヘキシルメタクリレート (2EHMA) 100 g

無水マレイン酸 (MAN) 10 g

酢酸エチル 515 g

tert-ブチルパーオキシピバレート 9 g

(日本油脂製、パーブチルPV)

20 反応後においてガスクロマトグラフィーによるモノマー消費率は100%であった。GPCによれば、得られた重合体の数平均分子量は8,000であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製品安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

実施例 2

25 2-イソシアナトエチルメタクリレートの代わりに、合成例1で製造されたイソシアネート基含有ビニルモノマー (a) の溶液 (50重量%) 38 g を用いる以外は、実施例1と同様にして合成した。

枝ポリマーおよびグラフトポリマーのそれぞれの製造において、モノマー消費率は100%であった。マクロモノマー化反応後のIRスペクトルのNCO吸収

はほとんど消失した。GPCによれば、得られた重合体の数平均分子量は8500であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製造安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

5 実施例3～6

表3に示すモノマーを用いる以外は、実施例1の手順を繰り返した。

枝ポリマーおよびグラフトポリマーのそれぞれの製造において、モノマー消費率は100%であった。マクロモノマー化反応後のIRスペクトルのNCO吸収はほとんど消失した。GPCによれば、それぞれの重合体の数平均分子量は、実施例3では9300、実施例4では9000、実施例5では8600、実施例6では8000であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製造安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

比較例1

15 1. 0当量の2-イソシアナトエチルメタクリレートと0.7当量のメルカプトエタノールをジブチルスズジラウレート0.1gの存在下酢酸エチル中50℃で12時間反応させた。

次いで、得られた反応物（イソシアネート基含有ビニルモノマーとメルカプトエタノールの反応物）5.5gに、以下のものを加え、窒素雰囲気下で振とうしながら75℃で、8時間反応させ、ポリマーを得た。

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA) 42.7g

[平均 $n = 3.5$]

ステアリルメタクリレート (StMA) 2.3g

2-エチルヘキシルメタクリレート (2EHMA) 45.0g

25 無水マレイン酸 (MAN) 4.5g

酢酸エチル 515g

tert-ブチルパーオキシピバレート 9g

(日本油脂製、パーブチルPV)

得られた重合体はグラフトポリマーではなかった。GPCによれば、得られた

重合体の数平均分子量は、15,000であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製品安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

比較例2

- 5 イソシアネート基含有ビニルモノマーとメルカプトエタノールの反応物として、1.0当量の合成例1のイソシアネート基含有ビニルモノマー(a)の反応混合物に0.7当量のメルカプトエタノールを酢酸エチル中50℃で12時間反応させた反応物を用いて、表4に示すモノマーを用いる以外は、比較例1と同様の手順を繰り返した。

- 10 得られた重合体はグラフトポリマーではなかった。GPCによれば、得られた重合体の数平均分子量は14,000であった。

得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製造安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

比較例3～6

- 15 表4に示すモノマーを用いる以外は、比較例1と同様の手順を繰り返した。

比較例3～6で得られた重合体はグラフトポリマーではなかった。GPCによれば、それぞれ得られた重合体の数平均分子量は、比較例3では18000、比較例4では16000比較例5では19500、比較例6では16000であった。

- 20 得られた重合体溶液について、撥水撥油性、製造安定性および希釈安定性を測定した。結果を表5に示す。

表3 モノマー量 (g)

	枝ポリマー				マクロモノマー				幹ポリマー		
	メカブ'トイタノル	FA	StMA	2-EHMA	THFMA	2-イソシアナート メタクリレート	イソシアナート基含有 ビニルモノマー(a)	2-EHMA	MAN		
実施例1	3	95	5	-	-	9	-	100	10		
実施例2	3	95	5	-	-	-	38	100	10		
実施例3	3	95	5	-	-	9	-	110	-		
実施例4	3	90	10	-	-	9	-	100	10		
実施例5	3	90	-	10	-	9	-	100	10		
実施例6	3	90	-	-	10	9	-	100	10		

注)

FA:

 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}=\text{CH}_2$ 平均 $n=3.5$

StMA:

ステアリルメタクリレート

2-EHMA:

2-エチルヘキシルメタクリレート

THFMA:

テトラヒドロフルリルメタクリレート

MAN:

無水マレイン酸

イソシアナート含有ビニルモノマー(a): 合成例1のイソシアナート基含有ビニルモノマー(a) 50重量%の溶液

表4 モノマー量 (g)

	FA	S t MA	2-EHMA	THFMA	MAN	イソブチル基含有ビニルモノマーとの反応物
比較例1	42.7	2.3	45.0	-	4.5	5.5
比較例2	40.9	2.2	43.2	-	4.3	9.4
比較例3	42.7	2.3	49.5	-	-	5.5
比較例4	40.5	4.5	45.0	-	4.5	5.5
比較例5	40.5	-	49.5	-	4.5	5.5
比較例6	40.5	-	45.0	4.5	4.5	5.5

注)

FA : $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ 平均 $n=3.5$

S t MA : ステアリルメタクリレート

2-EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

THFMA : テトラヒドロフルフルメタクリレート

MAN : 無水マレイン酸

表 5

	撥水性			撥油性			製品 安定性	希釈 安定性
	ポリエステル	ポリエステル/綿	綿	ポリエステル	ポリエステル/綿	綿		
実施例 1	5	5	5	5	6	6	○	○
実施例 2	5	5	4	4	6	6	○	○
実施例 3	5	3	3	2	3	3	○	○
実施例 4	5	5	5	5	6	6	○	○
実施例 5	5	5	5	5	6	5	○	○
実施例 6	5	5	5	5	5	3	○	○
比較例 1	2	2	1	1	1	0	x	x
比較例 2	1	1	1	0	0	0	△	x
比較例 3	2	2	1	0	0	0	○	x
比較例 4	2	2	1	1	1	0	x	x
比較例 5	2	1	1	2	1	0	x	x
比較例 6	2	1	1	2	2	2	○	x

発明の効果

本発明のグラフトポリマーは、フッ素系成分と炭化水素系成分の機能を同時に発現可能である。例えば、処理物品（特に、繊維製品）の柔軟性と撥水撥油性のはじき効果が両立でき、撥水撥油剤の溶解性とはじき効果が両立できる。

- 5 さらに、少量の撥水撥油剤でも高い撥水撥油性を付与できる。グラフトポリマーにおけるフルオロアルキル基含有ビニルモノマーの含有量が少なくても、良好な性能を発揮できる。

請求の範囲

1. フルオロアルキル基を含有する枝ポリマーが、 $-C(=O)NH-$ 基を有する結合を介して幹ポリマーと結合されているグラフトポリマー。
- 5 2. $-C(=O)NH-$ 基を有する結合が、枝ポリマーを構成する連鎖移動剤の活性水素基と、幹ポリマーを構成するモノマーに含まれているイソシアネート基との反応によって形成されている請求項1に記載のグラフトポリマー。
3. 請求項1または2に記載のグラフトポリマーを含んでなる溶液型撥水撥油剤組成物。
- 10 4. イソシアネート基含有ビニルモノマーを枝ポリマーに反応させて得たマクロモノマーと、共重合可能なモノマーを共重合させて幹ポリマーを形成することからなる請求項1に記載のグラフトポリマーの製造方法。
5. イソシアネート基含有ビニルモノマーと共重合可能なモノマーを共重合させることによって得られた幹ポリマーに、枝ポリマーを反応させることからなる
15 請求項1に記載のグラフトポリマーの製造方法。

✓

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F290/06, C09K3/18, C08G81/02,
C08F8/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F290/00-290/14, C09K3/00, C09K3/18,
C08G81/00-81/02, C08F8/00-8/50,
C08G18/00-18/87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-176504, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; Par. No. [0001]; examples & JP, 61-275365, A	1, 3, 4
X	JP, 8-231656, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims; examples (Family: none)	1, 3, 4
X	JP, 11-106457, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims; examples (Family: none)	1, 3, 4
X	JP, 6-199937, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 July, 1994 (19.07.94), Claims; examples (Family: none)	1, 3, 4
PX	JP, 2000-103824, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims; examples (Family: none)	1, 3, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2000 (05.12.00)

Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile N .

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06047

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-119354, A (Fuji Kasei Kogyo K.K.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1,3,4
PX	JP, 2000-119355, A (Fuji Kasei Kogyo K.K.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1,3,4
A	JP, 10-292020, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98), Claims (Family: none)	1-5
A	JP, 6-228534, A (Daikin Industries, Ltd.), 16 August, 1994 (16.08.94), Claims (Family: none)	1-5
PA	JP, 2000-144117, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/06047

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F290/06 , C09K3/18 , C08G81/02 ,
C08F8/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F290/00-290/14 , C09K3/00 , C09K3/18 ,
C08G81/00-81/02 , C08F8/00-8/50 ,
C08G18/00-18/87

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-176504, A (大日本インキ化学工業株式会社) 9. 7月. 1996 (09. 07. 96), 特許請求の範囲、段落 【0001】及び実施例&JP, 61-275365, A	1, 3, 4
X	J P, 8-231656, A (日立化成工業株式会社) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4
X	J P, 11-106457, A (日立化成工業株式会社) 20. 4月. 1999 (20. 04. 99), 特許請求の範囲及び	1, 3, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	実施例 (ファミリーなし)	
X	JP, 6-199937, A (旭硝子株式会社) 19. 7月. 1994 (19. 07. 94), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4
PX	JP, 2000-103824, A (日立化成工業株式会社) 11. 4月. 2000 (11. 04. 00), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4
PX	JP, 2000-119354, A (富士化成工業株式会社) 25. 4月. 2000 (25. 04. 00), 特許請求の範囲、段 落【0001】及び実施例(ファミリーなし)	1, 3, 4
PX	JP, 2000-119355, A (富士化成工業株式会社) 25. 4月. 2000 (25. 04. 00), 特許請求の範囲、段 落【0001】及び実施例(ファミリーなし)	1, 3, 4
A	JP, 10-292020, A (日立化成工業株式会社) 4. 11月. 1998 (04. 11. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 6-228534, A (ダイキン工業株式会社) 16. 8月. 1994 (16. 08. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
PA	JP, 2000-144117, A (旭硝子株式会社) 26. 5月. 2000 (26. 05. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5